

УДК 547.474:543.8

## Composition of Products of Birch Wood Delignification by Hydrogen Peroxide in the Medium “Acetic Acid – Water – Catalyst TiO<sub>2</sub>”

Natalia V. Garyntseva<sup>\*a</sup>,  
Irina G. Sudakova<sup>a</sup>, Alexander A. Kondrasenko<sup>a</sup>,  
Andrey M. Skripnikov<sup>a</sup>, Boris N. Kuznetsov<sup>a</sup>,  
Oxana P. Taran<sup>b</sup> and Vladimir E. Agabekov<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
50 /24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660049, Russia*

<sup>b</sup>*Boreskov Institute of Catalysis*

*5 Lavrentiev, Novosibirsk, 630090, Russia*

<sup>c</sup>*Institute of Chemistry of New Materials NAS of Belarus  
36 Fr. Skaryna Str., Minsk, 220141, Republic of Belarus*

Received 12.03.2015, received in revised form 15.05.2015, accepted 18.06.2015

*The composition and structure of the solid and soluble products of birch wood delignification by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of TiO<sub>2</sub> catalyst were studied. The efficient delignification of wood proceeds at 100 °C and atmospheric pressure. The obtained microcrystalline cellulose (yield 48.2% mass.), has crystallinity index 0.81 and contain 93.7% mass. cellulose, 5.5% mass. hemicelluloses and 0.5% mass. lignin. Soluble products of birch wood peroxide delignification are mainly presented by 4-O-methyl-glucuronoxylan (84% rel.), monosaccharides and they contain very few aromatic compounds.*

*Keyword: birch wood, delignification, hydrogen peroxide, acetic acid, TiO<sub>2</sub> catalyst, cellulose, soluble products, structure, composition.*

DOI: 10.17516/1998-2836-2015-8-3-450-464.

© Siberian Federal University. All rights reserved

\* Corresponding author E-mail address: [garyntseva@icct.ru](mailto:garyntseva@icct.ru)

## **Состав продуктов делигнификации древесины березы пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода – катализатор $\text{TiO}_2$ »**

**Н.В. Гарынцева<sup>а</sup>, И.Г. Судакова<sup>а</sup>,  
А.А. Кондрасенко<sup>а</sup>, А.М. Скрипников<sup>а</sup>,  
Б.Н. Кузнецов<sup>а</sup>, О.П. Таран<sup>б</sup>, В.Е. Агабеков<sup>в</sup>**

*<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

*<sup>б</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Россия, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

*<sup>в</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси  
Беларусь, 220141, Минск, ул. Ф. Скорины, 36*

---

*Изучен состав и строение твердых и растворимых продуктов пероксидной делигнификации древесины березы в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что эффективная делигнификация древесины происходит при 100 °С и атмосферном давлении с получением микрокристаллической целлюлозы (выход 48,2 % мас.), с индексом кристалличности 0,81 и содержанием 93,7 % мас. целлюлозы, 5,5 % мас. гемицеллюлоз, 0,5 % мас. лигнина. Растворимые продукты пероксидной делигнификации древесины березы преимущественно представлены 4-О-метил-глюкуроноксианом (84 % отн.) и моносахаридами и содержат очень мало ароматических соединений.*

*Ключевые слова: древесина березы, делигнификация, пероксид водорода, уксусная кислота, катализатор  $\text{TiO}_2$ , целлюлоза, растворимые продукты, строение, состав.*

---

### **Введение**

Разработка экологически безопасных технологий делигнификации и отбелки целлюлозы основана на применении нетоксичных реагентов и катализаторов [1-3]. Возрастает интерес к исследованию реакций окисления лигнина, поскольку в странах с развитой целлюлозно-бумажной промышленностью все шире применяются вместо традиционной хлорной отбелки процессы, использующие экологически безопасные делигнифицирующие агенты (пероксид водорода, кислород, озон).

В водных растворах пероксида водорода и органических кислот происходит образование надкислот, которые являются сильными электрофильными окислителями, способными эффективно осуществлять окислительную деструкцию лигнина [4].

Процесс делигнификации древесины включает различные реакции: наряду с окислением лигнина с образованием растворимых соединений протекают реакции конденсации лигнина с образованием нерастворимого псевдолигнина [5]. При окислительных органосольвентных варках также происходит значительная деструкция полисахаридов. Это

связано с существенным вкладом в общий процесс деструкции полисахаридов кислотно-катализируемого расщепления гликозидных связей, которое доминирует над их окислительной деструкцией [6].

Одним из перспективных направлений в разработке «зеленых» процессов получения целлюлозы является окислительная каталитическая делигнификация лигноцеллюлозной биомассы в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода» [7-9]. Однако в работах по изучению процессов пероксидной делигнификации основное внимание уделялось выходу и составу целлюлозных продуктов. В литературе имеются сведения о составе растворимых продуктов органосольвентной делигнификации [10], а также делигнификации древесины лиственницы [11], березы [12] и сосны [13] в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода – сернокислотный катализатор» при температурах 120–140 °С.

В последних работах авторов показана возможность получения целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина при пероксидной делигнификации древесины осины с сернокислотным катализатором и твердым катализатором  $\text{TiO}_2$  в мягких условиях: температура 70–100 °С, атмосферное давление [14, 15]. В этих условиях протекает интенсивная деполимеризация лигнина с образованием низкомолекулярных продуктов.

Целью настоящей работы являлось изучение состава продуктов пероксидной делигнификации древесины березы в мягких условиях в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$  с использованием методов ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), ИКС, РФА, ГХ и химического анализа.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали древесные опилки (фракция 2,5–5 мм) березы повислой (*Betula pendula*), произрастающей в Красноярском крае. Определение химического состава древесных опилок проводили по стандартным методикам [16]. Содержание основных компонентов древесины березы (% мас.): целлюлоза – 46,8; лигнин – 21,7; гемицеллюлозы – 27,3; экстрактивные вещества – 3,5, зола – 0,34.

Делигнификацию измельченной древесины березы осуществляли в стеклянном реакторе объемом 250 мл, снабженном механической мешалкой и обратным холодильником. Раствор для делигнификации состоял из смеси ледяной уксусной кислоты (25 % мас.), пероксида водорода (5 % мас.) и дистиллированной воды. В качестве катализатора использовали промышленный  $\text{TiO}_2$  в количестве 1 % мас. от массы древесины. Делигнификацию проводили в течение 4 ч при температуре 100 °С и гидромодуле 10.

После окончания процесса делигнификации твердый остаток отделяли от щелока фильтрованием на воронке Бюхнера, промывали до нейтральной реакции промывных вод и высушивали до воздушно-сухого состояния. Отработанный варочный раствор концентрировали на роторном испарителе.

Кубовый остаток обрабатывали этанолом (96 % мас.) до полного осаждения нерастворимого в этаноле осадка, который отфильтровывали на стеклпористом фильтре Шотта. Осадок отмывали на фильтре этанолом до белого цвета и сушили под вакуумом.

Фильтрат концентрировали на роторном испарителе, отгоняя этанол, до получения тяжелой маслянистой жидкости светло-коричневого цвета и сушили под вакуумом до смолообразного состояния.

Полученную целлюлозу, гемицеллюлозы и растворимые в этаноле продукты деструкции лигнина анализировали согласно представленной на рис. 1 схеме.

Химический анализ целлюлозного продукта проводили согласно традиционным методам [16].

### ИК-спектроскопия

Регистрацию спектров в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Tensor 27 (фирма Bruker, Германия). Обработка спектральной информации проведена с использованием пакета программы OPUS, версия 5.0. Образцы для съемки ИК-спектров поглощения готовили в виде прессованных таблеток, содержащих 2 мг образца в матрице бромистого калия.

### Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы образцов получены с использованием дифрактометра ДРОН-3 с излучением Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0,154\text{ нм}$ ). Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале углов  $2\theta$  от 10 до  $60^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и временем накопления импульсов в точке 4 с.

Индекс кристалличности целлюлозы (ИК) рассчитывали из отношения высоты между интенсивностью кристаллической пика ( $I_{002} - I_{AM}$ ) и суммарной интенсивности ( $I_{002}$ ) после вычитания фонового сигнала:

$$ИК = (I_{002} - I_{AM}) / (I_{002}), \quad (1)$$

где  $I_{002}$  – высота 002 пика ( $I_{002}$ ),  $I_{AM}$  – высота минимума между 002 и 101 пиков.



Рис. 1. Схема выделения и анализа продуктов делигнификации древесины березы пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$

Средний размер кристаллитов в плоскости (002) был определен по уравнению Шерера:

$$L_{002}, \text{ nm} = [(\beta_{002} \cos \theta_{002} / \lambda)^2 - (\delta_L / d_L)^2]^{-1/2}, \quad (2)$$

где  $\beta_{002}$  – межплоскостное расстояние, рад,  $\theta_{002}$  – угол отражения, рад,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского источника ( $\delta_L$  – параметр, связанный с искажением решетки, перпендикулярной к плоскости (002),  $d_L$  – параметр, связанный с расстоянием между (002) плоскостями кристаллической решетки).

### ЯМР-спектроскопия

Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker Advance III 600 MHz с привязкой к дейтериевому сигналу растворителя. Химический сдвиг вычисляли относительно сигнала растворителя – D<sub>2</sub>O, используя его в качестве внутреннего стандарта.

### Газохроматографический анализ

Индивидуальный состав и содержание сахаров в гидролизатах исследовали на газовом хроматографе «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой VF-624ms длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм. Условия хроматографирования: газ-носитель – гелий; температура инжектора 250 °С; начальная температура термостата колонки 50 °С с подъемом температуры до 180 °С со скоростью 10 °С/мин и выдержкой при 180 °С в течение 37 мин. Температура детектора 280 °С. Проба гидролизата подвергалась дериватизации с образованием триметилсилильных производных. В круглодонную колбу емкостью 15 см<sup>3</sup> вносили пробу нейтрализованного гидролизата, содержащего около 10 мг сахаров и 4 мг сорбита (раствор сорбита готовили ранее: 1,0 г сорбита в 25 мл дистиллированной воды). Полученный раствор упаривали досуха при температуре 40-42 °С. Для удаления следов воды к упаренной пробе дважды добавляли по 1 мл спиртотолуольной смеси (4:1), которую также удаляли упариванием. К сухому остатку прибавляли 1 мл свежеперегнанного сухого пиридина. Для установления устойчивого равновесия между таутомерными формами моносахаридов раствор пробы упаренного гидролизата в пиридине выдерживали в течение 12-20 ч. Затем к раствору добавляли 0,3 мл гексаметилдисилазана и 0,15 мл триметилхлорсилана. Колбу энергично встряхивали 30 с и при комнатной температуре выдерживали реакционную смесь в течение 10 мин. Пиридин упаривали из реакционной смеси при помощи водоструйного насоса при температуре 40 °С. Затем в колбу вносили 1 мл н-гексана, отфильтровывали полученный раствор через стеклянную воронку с бумажным фильтром и подвергали хроматографированию [17].

Продолжительность хроматографического разделения моносахаридов составляла 55 мин. Идентификацию пиков проводили, пользуясь ранее установленными для данных условий хроматографирования значениями времен удерживания таутомерных форм моносахаридов. В качестве внутреннего стандарта применяли раствор D-сорбита (Panreac).

### Результаты и обсуждение

#### *Анализ целлюлозного продукта из древесины березы*

Ранее был изучен состав низкомолекулярных продуктов делигнификации древесины березы в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода – катализатор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>» при темпе-

ратуре 130 °С и повышенном давлении. Установлено, что кубовый остаток регенерации щелока делигнификации березы содержит фурфурол (около 56 % отн.), метиллевулинат (свыше 7 % отн.), левулиновую кислоту (3,4 % отн.) и ряд других ценных соединений [12].

Показана возможность получения целлюлозы с низким содержанием остаточного лигнина при пероксидной делигнификации в присутствии твердого катализатора  $\text{TiO}_2$  в мягких условиях: температура 70–100 °С, атмосферное давление [15]. В этих условиях протекает интенсивная деполимеризация лигнина с образованием низкомолекулярных продуктов.

Исследование состава и строения твердых и растворимых продуктов пероксидной делигнификации древесины березы в присутствии катализатора  $\text{TiO}_2$  в мягких условиях является актуальной задачей.

С использованием методов ИКС, РФА и химического анализа был изучен состав и структурные характеристики целлюлозного продукта, полученного пероксидной делигнификацией древесины березы при 100 °С и атмосферном давлении.

Данные о химическом составе целлюлозного продукта древесины березы представлены в табл. 1.

На рис. 2 представлен ИК спектры целлюлозного продукта, полученного пероксидной делигнификацией древесины березы.

В ИК-спектре образца присутствуют характеристические полосы поглощения в области 3000-3600, 2700-3000, 1500-1300, 1000-1200  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям  $-\text{OH}$  и  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  групп и деформационным и валентным колебаниям  $\text{CO}$  и  $\text{C-O-C}$  целлюлозного кольца соответственно [18]. В спектре отсутствуют полосы, принадлежащие скелетным колебаниям бензольного кольца при 1595 и около 1500  $\text{см}^{-1}$ , а также характеристическая полоса при 1460  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об отсутствии заметного количества остаточного лигнина в анализируемом образце. Полоса при 1635  $\text{см}^{-1}$  соответствует поглощению адсорбированной воды в целлюлозе. Присутствие в образце целлюлозы остатков гемицеллюлоз проявляется полосой поглощения при 1720  $\text{см}^{-1}$  [19].

На дифрактограмме образца целлюлозы (рис. 3), полученного пероксидной делигнификацией древесины березы, наблюдаются максимумы в области углов  $2\theta$ : 14-16°, 22,6°, 34-35°, относящиеся к отражению от плоскостей: 101, 101 $\bar{1}$ ; 002; 040 кристаллической решетки, характерной для структурной модификации целлюлозы I [20].

Индекс кристалличности образца, рассчитанный по отношению интенсивности рассеивания от кристаллической области к общей интенсивности рассеивания рентгеновских лучей,

Таблица 1. Выход и химический состав целлюлозного продукта, полученного делигнификацией древесины березы пероксидом водорода при 100 °С ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – 5 % мас.,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – 25 % мас.,  $\text{TiO}_2$  – 1 %, гидромодуль – 10)

| Образец                                 | Выход целлюлозного продукта, % мас.от а.с.д.* | Состав целлюлозного продукта, % мас. от а.с.д.п.** |        |               |
|---|---|--|--------|---------------|
|   |   | целлюлоза  | лигнин | гемицеллюлозы |
| Целлюлозный продукт из древесины березы | 48,2  | 93,7   | 0,5    | 5,5           |

\*абсолютно сухая древесина, \*\* абсолютно сухой целлюлозный продукт

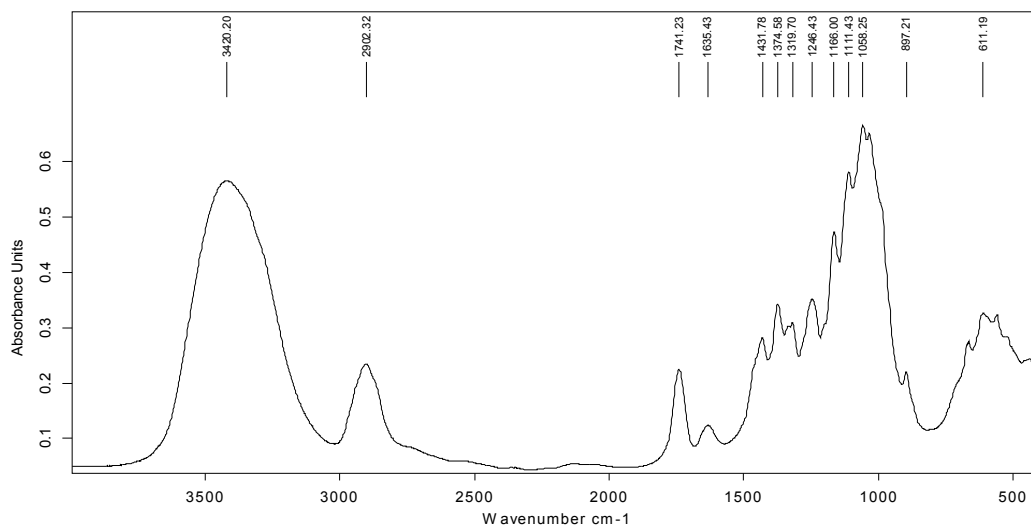


Рис. 2. ИК-спектр образца целлюлозы, полученного делигнификацией древесины березы пероксидом водорода при 100 °С

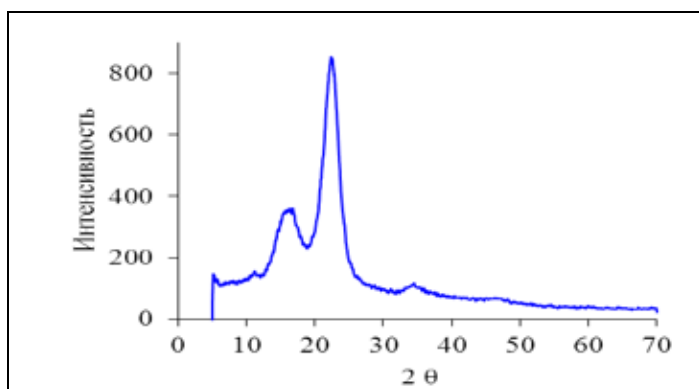


Рис. 3. Дифрактограмма образца целлюлозы, полученного пероксидной делигнификацией древесины березы

составляет 0,81. Средний размер кристаллитов целлюлозы, рассчитанный по уравнению Шерера (2) [21], равен 3,2 нм.

#### *Анализ отработанного раствора пероксидной делигнификации древесины березы*

При проведении процесса делигнификации древесины в среде «уксусная кислота – пероксид водорода – вода» уксусная кислота выполняет роль растворителя. Согласно литературным данным, хорошей способностью растворять низкомолекулярные лигнины обладают растворители с параметром растворимости Хильдебранта ( $\delta$ ) 10–12 (для уксусной кислоты  $\delta = 12,4$ ) [22].

Установлено, что уксусная кислота в изученном процессе делигнификации древесины березы не расходуется и может снова использоваться в процессе делигнификации.

Проведенный анализ отгона уксусной кислоты показал, что в нем содержится 26 % мас. уксусной кислоты ( в исходном растворе – 25 %).

Добавление к кубовому остатку воды не приводит к осаждению лигнина, что свидетельствует о его глубоком окислении до низкомолекулярных водорастворимых веществ. Аналогичный эффект наблюдали авторы в работе [23].

Гемицеллюлозы (ГЦ), перешедшие в раствор в процессе пероксидной делигнификации древесины березы, выделяли из кубового остатка осаждением этанолом. Выделенные гемицеллюлозы анализировали методами ИК-спектроскопии, ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), РФА.

Согласно литературным данным [24, 25], гемицеллюлозы твердых (лиственных) пород древесины (в том числе березы) представлены глюкуроноксилами. Глюкуроноксилами содержат одну (1→2) связь – 4-О-метил- $\alpha$ -D-глюкуроновой кислоты на 8-20 ксилозных единиц и ацетильные группы при С-2 и С-3 атомах пиранозного кольца (рис. 4).

На рис. 5 сопоставлены ИК-спектры ГЦ из древесины березы и 4-О-метилглюкуроноксила древесины осины [26].

Наблюдается практически полное совпадение интенсивностей и положений основных характеристических полос поглощения образца ГЦ из древесины березы и 4-О-метилглюкуроноксила. Максимальная интенсивность поглощения в ИК спектре ГЦ древесины березы принадлежит полосе при  $1051\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует С–О-валентным колебаниям и является характерной для (1→4)- $\beta$ -ксианов. Наличие в ИК-спектре ГЦ из древесины березы полосы поглощения в области  $890\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о  $\beta$ -конфигурации остатков D-ксилопираноз [27, 28].

Строение ГЦ древесины березы было изучено методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  (рис. 6). Наблюдаемые в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР пять основных областей при 101.3, 76.8 – 72.1 и 62.8 м.д., к которым принадлежат, соответственно, С-1, С-4, С-3, С-2 и С-5 атомы пиранозного кольца в (1→4)- $\beta$ -D-ксилопиранозных единицах ксилана. Сигналы при 20.5 и 20.3; 173.6 и 173.1 м.д. соответствуют  $\text{CH}_3$  и  $\text{C}=\text{O}$  в ацетильных группах при С-3 и С-2 атомах [27,29].

Согласно данным [28, 30], в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрах гемицеллюлоз химический сдвиг в интервале 3.1 – 4.4 м.д. относится к  $\beta$ -D-ксилозному остатку, сигнал при 2.0 м.д. принадлежит метилам ацетильных групп.

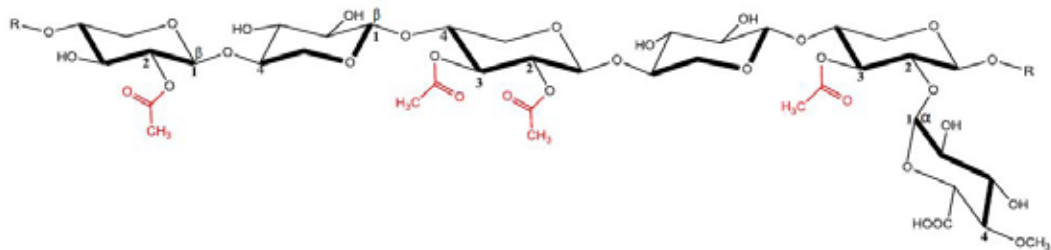


Рис. 4. Образец структуры глюкуроноксила лиственных пород древесины



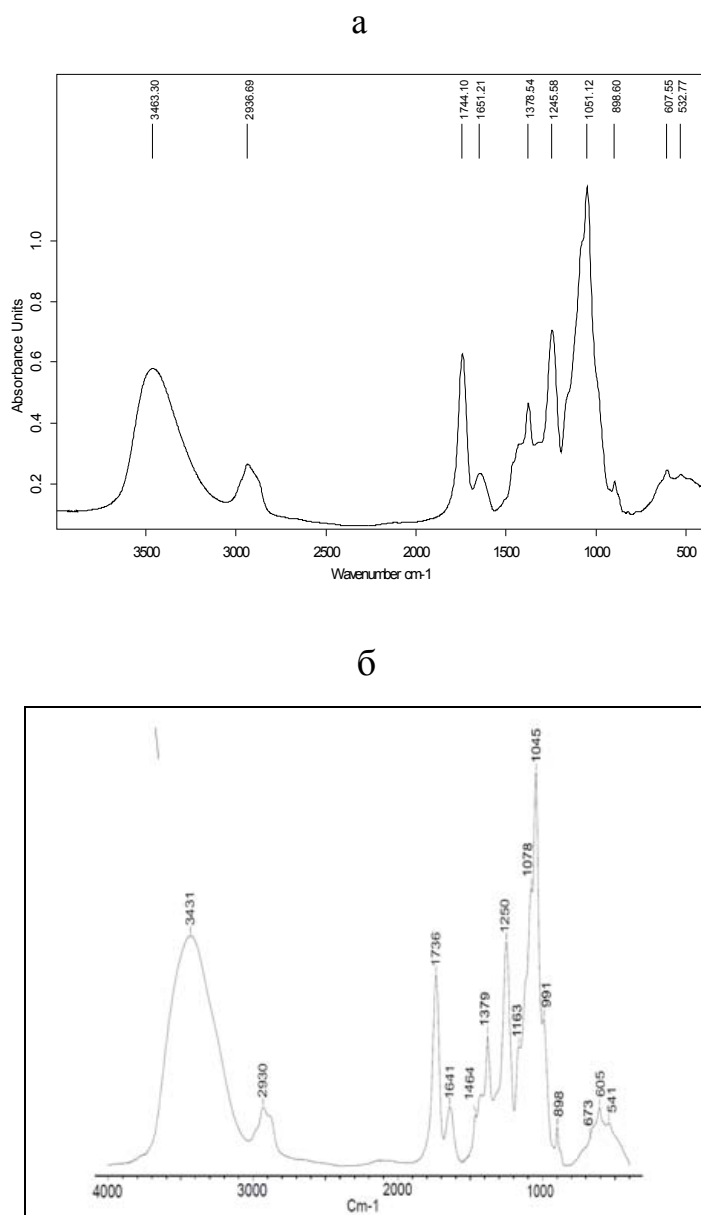


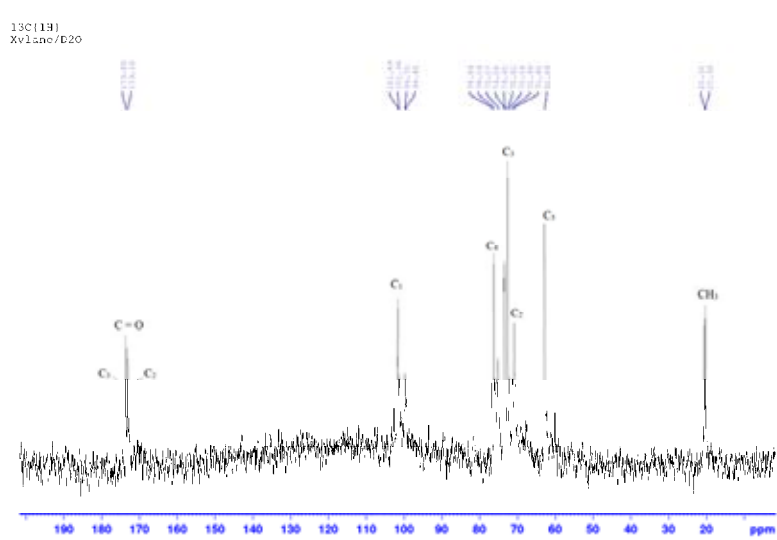
Рис. 5. ИК-спектры ГЦ из древесины березы (а) и 4 – О – метилглюкуроноксилана (б)

Данные рентгенофазового анализа (рис. 7) свидетельствуют об аморфной структуре гемицеллюлоз, что соответствует литературным данным [30].

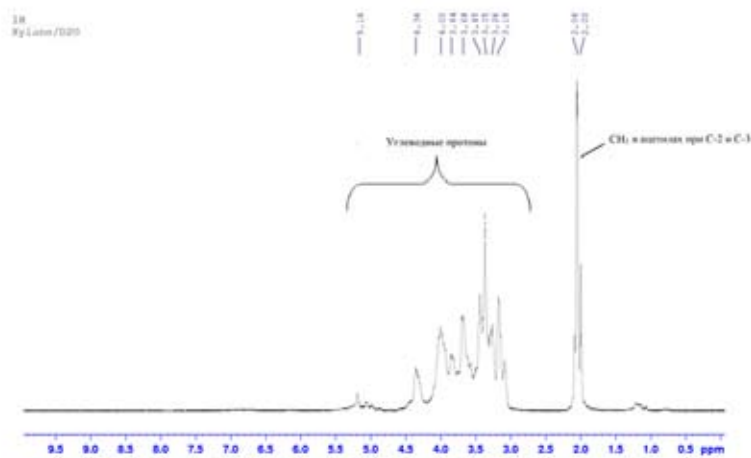
На рис. 8 представлена хроматограмма ГЦ древесины березы после гидролиза 2%-ным раствором HCl в течение 3 ч. На хроматограмме отсутствует пик, соответствующий олигосахаридам (время удерживания 80 мин). В составе гидролизата присутствуют: ксилоза, манноза и глюкоза (табл. 5). Относительное содержание ксилозы – 83,0 %

Таблица 3. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре ГЦ из древесины березы

| Положение полосы, см <sup>-1</sup> | Колебания  |
|------------------------------------|--|
| 3463                               | О–Н-валентные колебания гидроксильных групп, вовлеченных во внутримолекулярную Н-связь |
| 2936                               | С–Н-валентные колебания групп СН <sub>3</sub> , СН <sub>2</sub> и СН                   |
| 1744                               | С = О-валентные колебания в ацетильных группах (уроновые кислоты)                      |
| 1651                               | Н–О–Н-деформационные колебания кристаллизационной воды                                 |
| 1378                               | Деформационные колебания концевых СН <sub>3</sub> в ацильных группах                   |
| 1245                               | Деформационные колебания ОН-групп в плоскости  |
| 1051                               | С–О-валентные колебания  |
| 898                                | С1-колебания или колебания кольца (β-конфигурация)                                     |



а



б

Рис. 6. ЯМР <sup>13</sup>C (а) и <sup>1</sup>H (б) спектры ГЦ древесины березы

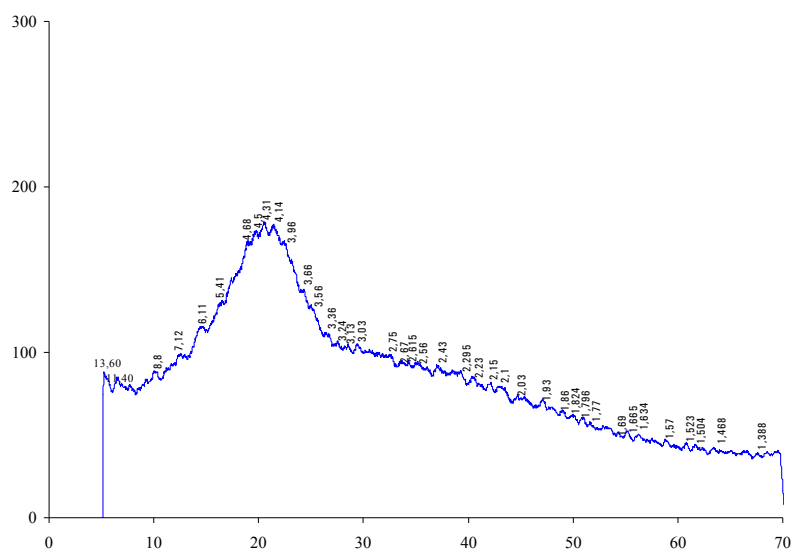


Рис. 7. Диффрактограмма образца ГЦ, выделенного из древесины березы

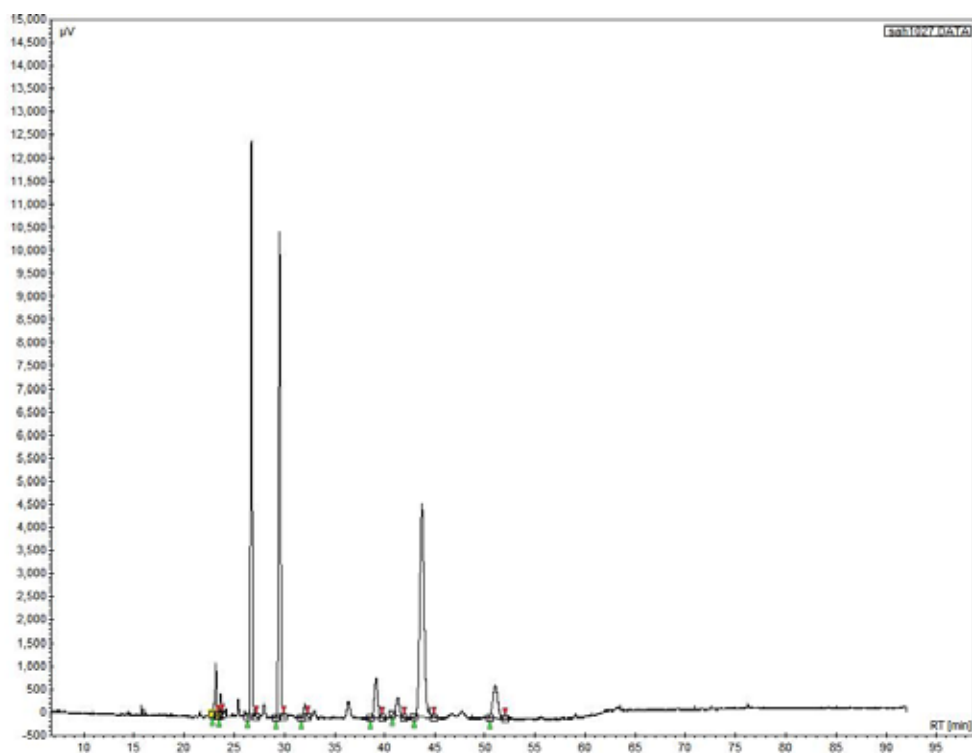


Рис. 8. Хроматограмма гидролизата ГЦ древесины березы

Таблица 5. Относительное содержание веществ в гидролизате ГЦ древесины березы

| Вещество | Время удерживания, мин | Относительное содержание, % |
|----------|------------------------|-----------------------------|
| Ксилоза  | 26,9 и 29,8            | 83,0                        |
| Глюкоза  | 39,7 и 52,0            | 12,7                        |
| Манноза  | 41,9                   | 4,3                         |

### Заключение

Методами ИКС, ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ), РФА и ГХ изучен состав и структура твердых и растворимых продуктов делигнификации древесины березы пероксидом водорода в среде «уксусная кислота – вода – катализатор  $\text{TiO}_2$ ».

Установлено, что эффективная делигнификация древесины березы происходит при  $100^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении с получением микрокристаллической целлюлозы с выходом 48,2 % мас. от абс. сухой древесины. Полученная МКЦ содержит 93,7 % мас. целлюлозы, 5,5 % мас. гемицеллюлоз, 0,5 % мас. лигнина и имеет индекс кристалличности 0,81.

Растворимые продукты пероксидной делигнификации древесины березы преимущественно содержат 4-О-метил-глюкуроноксилан (84 % отн.), в котором D-ксилопиранозы имеют  $\beta$ -конфигурацию, а также моносахариды.

В растворимых продуктах пероксидной делигнификации древесины березы практически отсутствуют ароматические соединения, что указывает на протекание глубокого окисления лигнина в изученных условиях делигнификации.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № НК 15-53-16015/15) и Программы фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН.

### Список литературы

1. Kuznetsov B. N., Taraban'ko V. E., Kuznetsova S. A. New catalytic methods for obtaining cellulose and other chemical products from vegetable biomass. *Kinetics and Catalysis*. 2008. V. 49. N 4. P. 517-526.
2. Боголицын К.Г. Современные тенденции в химии и химической технологии растительного сырья. *Российский химический журнал* 2004. Т. LVIII, №6, С. 105-123. [Bogolitsyn KG Current trends in chemistry and chemical technology of vegetable raw materials. *Russian Chemical Journal* 2004. V. LVIII, No 6, P.105 – 123. (in Russ.)].
3. Byrd M.V., Jr., Gratzl J.S., Singh R.P. Delignification and bleaching of chemical pulps with ozone: a literature review. *Tappi J.* 1992. Vol. 75, No.3, P. 207-213.
4. Э.И. Гермер Химизм делигнификации при органосольвентных варках. ИВУЗ *Лесной журнал* 2003. № 4, С. 99-108. [E.G.Germer Chemistry of Delignification under Organosolv Cooking. *Forest Journal* 2003. Vol. 4, P. 99-108].

5. Hu F, Jang S, Ragauskas A Pseudo-lignin formation and its impact on enzymatic hydrolysis. *Bioresour Technol* 2012 Vol. 117 P.7–12.
6. Evtugin D.V., Deineko I.P., Neto P. Oxygen delignification in Aqueous Organic Solvents Media. *Cellulose Chem. and Technol.* 1999. Vol. 33, P. 103–123.
7. Кузнецова С.А., Данилов В.А., Яценкова О.В., Иванченко Н.М. Экологически безопасный процесс получения целлюлозы из древесины березы. *Журнал СФУ* 2008. № 1, С. 80-87. [Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Ivanchenko N.M. Environmentally friendly process for producing cellulose from birch. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2008. № 1, P.80-87. (in Russ.)].
8. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В. Каталитические методы переработки древесины в целлюлозу с низким содержанием лигнина. *Целлюлоза. Бумага. Картон* 2007. №12, С.27-30. [Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V. Catalytic methods for recycling wood pulp with a lower lignin content. *Cellulose. Paper. Cardboard* 2007. №12, P.27-30. (in Russ.)].
9. Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Levdansky V.A., Levdansky A.V., Vasil'eva N.Yu., Chesnokov N.V., Ivanchenko N.M., Djakovitch L., Pinel C. Optimized methods for obtaining cellulose and cellulose sulfates from birch wood. *Wood Science and Technology*. 2015. Vol. 49. No 4. P.825-843. DOI 10.1007/500226-015-0723-y.
10. Евстафьев С.Н., Фомина Е.С., Привалова Е.А. Исследование состава низкомолекулярных продуктов этанолиза соломы пшеницы. *Химические науки. Фундаментальные исследования* 2011. № 12, С. 609 – 614. [Evstafev S.N., Fomina E.S., Privalova E.A. The study of low molecular products composition of wheat straw ethanolsis. *Chemical sciences. Fundamental research* 2011. No 12, P. 609 – 614. (in Russ.)].
11. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Яценкова О.В., Калачева Г.С. Состав низкомолекулярных продуктов окислительной делигнификации древесины лиственницы в уксуснокислой среде. *Химия растительного сырья* 2010. № 2, С.17-22. [Kuznetsov B.N., Kuznetsova S.A., Danilov V.G., Yatsenkova O.V., Kalacheva G.S. The composition of the low molecular weight products of oxidative delignification of larch wood in acetic acid medium. *Chemistry of plant raw materials* 2010. No2, P. 17-22. (in Russ.)].
12. Кузнецова С.А., Яценкова О.В., Данилов В.Г., Калачева Г.С., Скворцова Г.П., Кузнецов Б.Н. Состав низкомолекулярных продуктов делигнификации древесины березы в среде “уксусная кислота – пероксид водорода – вода – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>”. *Химия растительного сырья* 2006. № 2, С. 19-24. [Kuznetsova S.A., Yatsenkova O.V., Danilov V.G., Kalacheva G.S., Skvortsova G.P., Kuznetsov B.N. The composition of the low molecular weight products birch wood delignification in the medium “acetic acid – hydrogen peroxide – water – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>” *Chemistry of plant raw materials* 2006. No2, P. 19-24. (in Russ.)].
13. Каницкая Л.В., Козлов И.А., Бабкин В.А., Заказов А.Н., Дерягина Э.Н. Химическое строение лигнинов, полученных различными способами щелочной делигнификации древесины сосны. *Химия в интересах устойчивого развития*. 1999. №1, С.49-56. [Kanitskaya LV, Kozlov IA, VA Babkin, Orders AN Derjaguin EN The chemical structure of lignins produced by different methods of alkaline delignification of pine wood. *Chemistry for Sustainable Development* 1999. No 1, P.49-56. (in Russ.)].

14. Kuznetsov B.N., Garyntseva N.V., Sudakova I.G., Djakovitch L., Pinel C. Kinetic study of aspen-wood sawdust delignification by  $H_2O_2$  with sulfuric acid catalyst under the mild conditions. *Reac. Kinet. Mech. Cat* 2013. Vol. 110, P.271-280.
15. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Гарынцева Н.В., Яценкова О.В. Интегрированная каталитическая переработка древесины осины в жидкие и твердые биотоплива *Журнал СФУ. Химия* 2013. № 3 (6), С.286-298. [Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Garyntseva N.V., Yatsenkova O.V. Integrated catalytic processing of aspen wood into liquid and solid biofuels. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2013. № 3 (6), P.286-298. (in Russ.)].
16. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 321 с. [Obolenskaya A.V., Yelnitskaya Z.P., Leonovich A.A. Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose. М.: Ecology, 1991. 321 pp. (in Russ.)].
17. Ruiz-Matute A.I., Hernandez-Hernandez O., Rodriguez-Sanchez S., Sanz M.L., Martinez-Castro I. Derivatization of carbohydrates for GC and GC–MS analyses *J. Chromatogr. B.* 2011. V. 879. P. 1226-1240.
18. Hinterstoisser, B. & Salmén, L. Two-dimensional step-scan FTIR: a tool to unravel the OH-valency-range of the spectrum of Cellulose I. *Cellulose* 1999. Vol.6, No.3, P. 251-263, ISSN 0969-0239.
19. Mizi Fan, Dasong Dai and Biao Huang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres, Fourier Transform – 2012. Materials Analysis, Dr. SalihSalih (Ed.), ISBN: 978-953-51-0594-7.
20. Park S., Baker J.O., Himmel M.E. Parilla P.A., Jonson D.K. 2010) Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulose performance. *Biotechnology for Biofuels*. 2010. Vol. 3, P.10.
21. Wang, Q.Y., et al. Effect of Water Content on Crystalline Structure of Ionic Liquids Mixture Pretreated Microcrystalline Cellulose. *Materials Sciences and Applications* 2014. Vol. 5, P.183-192
22. Xuebing Zhao, Keke Cheng, Dehua Liu Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Appl Microbiol Biotechnol* 2009. Vol. 82, P. 815–827.
23. Ana Ferrer, Alberto Vega, Alejandro Rodriguez, Pablo Ligerio, Luis Jimenez Milox fractionation of empty fruit bunches from *Elaeis guineensis*. *Bioresource Technology* 2011. Vol. 102, P. 9755–9762.
24. Kirsi S. Mikkonen, Christiane Laine, Inkeri Kontro, Riku A. Talja, Ritva Serimaa, Maija Tenkanen Combination of internal and external plasticization of hydroxypropylated birch xylan tailors the properties of sustainable barrier films. *European Polymer Journal* 2015. Vol. 66, P. 307–318.
25. Zheng Li Jansson Characterization of Spruce Xylan and its Potential for Strength Improvement. Licentiate Thesis Royal Institute of Technology, the Department of Fiber and Polymer Technology, Division of Wood Chemistry and Pulp Technology, Stockholm 2013. 39 p.
26. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных. Изд-во Алтайского гос. ун-та. Барнаул. 2002. 159 с. [Bazarnova N.G., Karpova E.V., Katrakov I.B. et al. Research Methods of wood and its derivatives. Publisher Altai State University. Barnaul. 2002. 159 p.(in Russ.)]

27. Jing Bian, Feng Peng, Feng Xu, Run-Cang Sun, John F. Kennedy Fractional isolation and structural characterization of hemicelluloses from *Caragana korshinskii*. *Carbohydrate Polymers* 2010. Vol. 80, P. 753–760.
28. Fatima-Zohra Belmokaddem, Catherine Pinel, Patrick Huber, Michel Petit-Conil, Denilson Da Silva Perez Green synthesis of xylan hemicellulose esters. *Carbohydrate Research* 2011. Vol. 346, P. 2896–2904.
29. Persson J., Dahlman O., Albertsson A-Ch. Birch xylan grafted with PLA branches of predictable length. *BioResources* 2012. Vol. 7 (3), P. 3640-3655.
30. Emmanuel Renault, Aline Barbat-Rogéon, Vincent Chaleix, Claude-Alain Calliste, Cyril Colas, Vincent Gloaguen Partial structural characterization and antioxidant activity of aphenolic–xylan from *Castanea sativa* hardwood. *International Journal of Biological Macromolecules* 2014. Vol. 70, P. 373–38.